

Über Thiopyryliumsalze und Thiopyrylocyanine

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

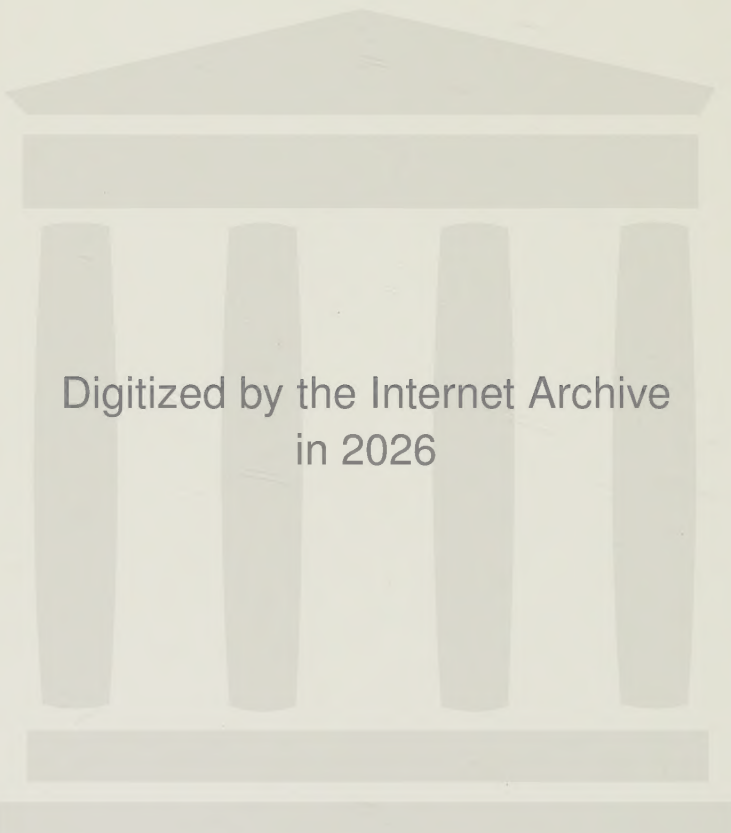
PAUL ULRICH

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Thiopyryliumsalze und Thiopyrylocyanine

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

PAUL ULRICH

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. H. Erlenmeyer.

Basel, den 2. März 1954.

Prof. Dr. E. Baldinger.
Dekan.

Herrn *Paul Ulrich* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 2. März 1954 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 2. März 1954 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

„Über *Thiopyryliumsalze und Thiopyrylocyanine*“

kann eingesehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze

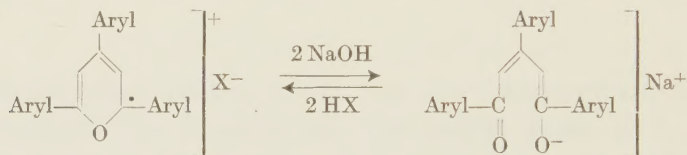
Wenn man von einigen Thioxanthyliumsalzen absieht, sind Thiopyryliumsalze u.W. in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht beschrieben worden. Schon vor längerer Zeit erhielt der eine von uns gemeinsam mit Frl. *A. Grüne* und später mit *A. Luthiger*¹⁾ eine Anzahl von Thiopyryliumsalzen durch Kondensation von 2,6-Diphenylthiopyron, von Thiochromon, Thioflavon und Cyclothiocumarin mit Dimethylanilin, α,α -Diaryläthylenen und einigen anderen leicht kondensierenden Komponenten, aber dieses Verfahren ist einstweilen wenigstens dadurch eingeengt, dass die Zahl der bisher bekannten Thiopyrone usw. nur gering ist und die Darstellung dieser Substanzen verhältnismässig umständlich ist. So kann nur die passive Komponente bequem variiert werden. Man erhält demnach hauptsächlich

¹⁾ Siehe hierzu Vortragsreferat Schweiz. Chem. Ztg. 1945, 10.

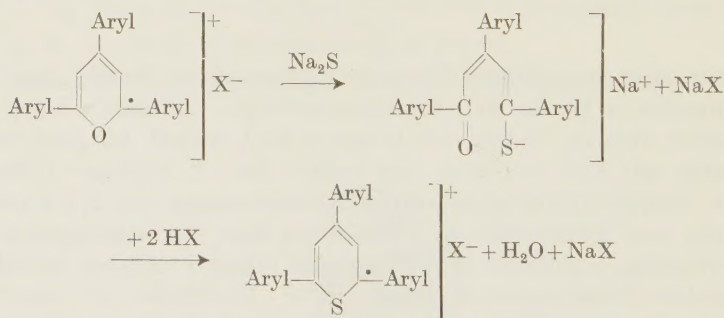
stark unsymmetrische Farbsalze. Die beobachteten Farberscheinungen waren aber so interessant, dass es sehr wünschenswert erschien, eine bequemere Methode grösserer Variationsbreite aufzufinden. Weiter oben²⁾ wurde ein Verfahren beschrieben, nach welchem 2,4,6-Triarylpyryliumsalze und die analogen Pyridiniumsalze in hinreichender Mannigfaltigkeit zugänglich sind. Stünden auch die entsprechenden Triarylthiopyryliumsalze zur Verfügung, so wäre es möglich, an klaren Beispielen den Einfluss des Ringschlusses mit $-S-$ auf die Lichtabsorption zu erfassen.

Tatsächlich gelang es uns, eine überraschend einfache Methode zur Umwandlung von Triarylpyryliumsalzen in Triarylthiopyryliumsalze aufzufinden. Es genügt, die Pyryliumsalze in Aceton kurz mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von kristallisiertem Natriumsulfid bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln und wieder anzusäuern.

Lässt man auf ein Triarylpyryliumsalz Natronlauge einwirken, so bildet sich ein Keto-enolat:



Mit Säure bildet sich das Pyryliumsalz zurück. Mit Natriumsulfid wird der Pyryliumring ebenfalls geöffnet, nur entsteht jetzt ein Keto-thioenolat. Dies verrät sich am Auftreten einer intensiven blauroten bis gelbroten Farbreaktion (die analogen Ketoenolate sind rotgelb bis gelb). Mit Säuren schliesst sich der Ring wieder unter Wasserabspaltung, wobei der Schwefel haften bleibt und in den Ring tritt:

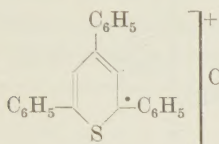


Die Bildung des Keto-thioenolats ist vielfach in wenigen Augenblicken, längstens aber in einer halben Std. beendet. Längere Einwirkung des Natriumsulfids kann schädlich sein. Angesäuert wurde

²⁾ R. Wizinger, S. Losinger & P. Ulrich, *Helv.* **39**, 5 (1956).

stets mit Überchlorsäure. Die Perchlorate lassen sich meist aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch von beiden gut umkristallisieren.

Die in der folgenden Zusammenstellung angegebenen Farbtöne a) und Absorptionsmaxima b) beziehen sich auf Lösungen in Eisessig. Die Auxochrome befinden sich stets in p-Stellung. Unter c) sind die Absorptionsmaxima der entsprechenden Pyryliumsalze angeführt (Ringschluss mit $-O-$), unter d) diejenigen der analogen N-Methylpyridiniumsalze (Ringschluss mit $>N-CH_3$).

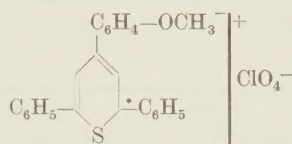


Ia) grünstichig gelb

b) $\lambda_{\max}$: 375 $m\mu$ (ca. 410 $m\mu$?)

c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 360 $m\mu$ (ca. 408 $m\mu$?)

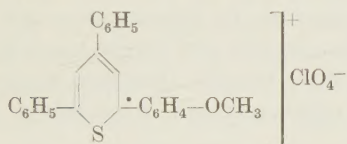
d) $-N-$: $\lambda_{\max}$: 306 $m\mu$
 CH_3



IIa) orangegelb

b) $\lambda_{\max}$: 430 $m\mu$

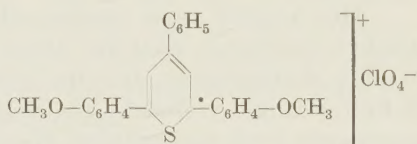
c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 418 $m\mu$



IIIa) gelborange

b) $\lambda_{\max}$: 460 $m\mu$

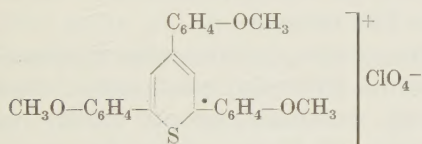
c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 454 $m\mu$



IVa) orange

b) $\lambda_{\max}$: 486 $m\mu$

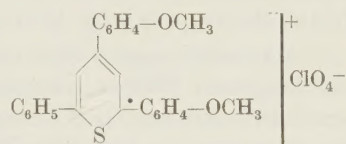
c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 478 $m\mu$



Va) gelborange

b) $\lambda_{\max}$: 448 $m\mu$ (ca. 480 $m\mu$?)

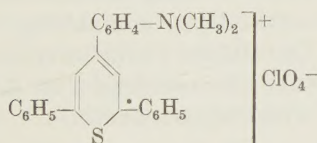
c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 420 $m\mu$ (ca. 460 $m\mu$?)



VIa) orangegelb

b) $\lambda_{\max}$: 442 $m\mu$ (ca. 470 $m\mu$?)

c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 416 $m\mu$ (ca. 450 $m\mu$?)

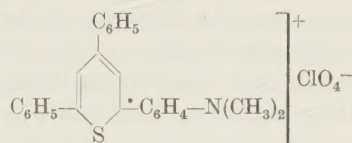


VIIa) blau

b) $\lambda_{\max}$: 583 $m\mu$

c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 540 $m\mu$

d) $-N-$: $\lambda_{\max}$: 440 $m\mu$
 CH_3

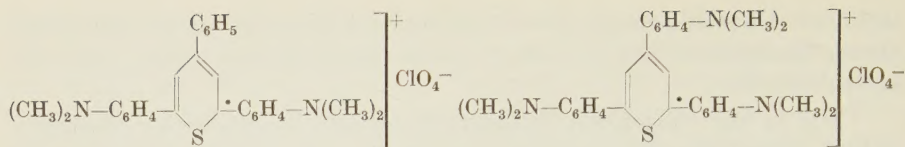


VIIIa) blau

b) $\lambda_{\max}$: 610 $m\mu$

c) $-O-$: $\lambda_{\max}$: 563 $m\mu$

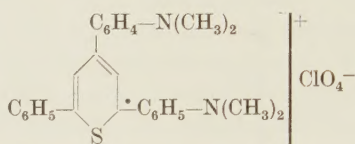
d) $-N-$: $\lambda_{\max}$: 441 $m\mu$
 CH_3



IX a) grünstichig blau

b) λ_{max} : 660 $\text{m}\mu$ c) $-\text{O}-$: λ_{max} : 615 $\text{m}\mu$ d) $-\text{N}-$: λ_{max} : 441 $\text{m}\mu$ 

X a) blauviolett

b) λ_{max} : 576 $\text{m}\mu$ c) $-\text{O}-$: λ_{max} : 533 $\text{m}\mu$ (ca. 570 $\text{m}\mu$?)d) $-\text{N}-$: λ_{max} : 436 $\text{m}\mu$ 

XI a) violettblau

b) λ_{max} : 615 $\text{m}\mu$ c) $-\text{O}-$: λ_{max} : 578 $\text{m}\mu$ d) $-\text{N}-$: λ_{max} : 440 $\text{m}\mu$ 

Die Angabe eines zweiten Maximums (in Klammern, mit Fragezeichen) bedeutet, dass die Absorptionskurve auf ihrem nach längeren Wellen absteigenden Ast eine mehr oder minder deutlich ausgeprägte Schulter zeigt, vielleicht als Folge eines zweiten Maximums des angegebenen grob geschätzten Wertes.

Noch mehr als bei den Triarylpyryliumsalzen fällt bei den Thiopyryliumsalzen die Schönheit der Farbtöne auf. Das Triphenylthiopyryliumperchlorat und seine Methoxyderivate zeigen sowohl im festen Zustand wie in Lösung starke Fluoreszenz.

Zunächst ergibt sich, dass die Triarylthiopyryliumsalze durchweg bei längeren Wellen absorbieren als die Triarylpyryliumsalze. Beim auxochromfreien Grundkörper beträgt der bathochrome Effekt nur einige wenige $\text{m}\mu$. Bei den Verbindungen mit Methoxygruppen bewegt er sich in der Grössenordnung bis zu etwas über 25 $\text{m}\mu$, in den Farbsalzen mit Dimethylaminogruppen werden Werte bis zu über 45 $\text{m}\mu$ erreicht. Im ganzen verlaufen beide Reihen völlig gleichsinnig. Ein einzelnes Auxochrom wirkt in einem α -ständigen Benzolring stärker bathochrom als in einem γ -ständigen. Die tiefste Farbe wird erreicht, wenn sich zwei Auxochrome in den beiden Benzolringen in 2,6-Stellung befinden. Das dritte Auxochrom wirkt hypsochrom.

In der Abhandlung von R. Wizinger, S. Losinger & P. Ulrich²⁾ war der bathochrome Effekt von Dimethylaminogruppen in der Triphenylpyryliumreihe und in der Triphenylpyridiniumreihe einander gegenübergestellt worden. Die dort beobachteten Beziehungen erfahren in der Thiopyryliumreihe noch eine deutliche Akzentuierung.

Es beträgt der bathochrome Effekt bei den unsubstituierten Grundkörpern beim Übergang von der N-Methylpyridinium- zur Piryliumreihe 54 m μ , und beim Übergang von der N-Methylpyridinium- zur Thiopyryliumreihe 69 m μ . Bei den Salzen mit einer Dimethylamino-Gruppe im 2-ständigen (α) Benzolring sind die entsprechenden Werte 122 und 169 m μ , und bei den Farbsalzen mit je einer Dimethylamino-Gruppe in den 2- und 6-ständigen Kernen (α, α') sogar 174 und 219 m μ !

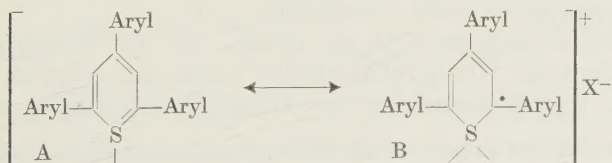
Bei dieser Art der Betrachtung vergleichen wir gleichartig substituierte Systeme und variieren jeweils die ringschliessende Gruppe. Wir können aber auch umgekehrt den Einfluss der Variation der Substitution bei gleichbleibender ringschliessender Gruppe ermitteln.

So ist der bathochrome Effekt von

	1-N(CH ₃) ₂ im γ-Kern	1-N(CH ₃) ₂ im α-Kern	2-N(CH ₃) ₂ in den α,α'-Kernen
in der Pyridiniumreihe . .	134 mμ	135 mμ	135 mμ
in der Pyryliumreihe . . .	180 mμ	203 mμ	255 mμ
in der Thiopyryliumreihe .	208 mμ	235 mμ	285 mμ

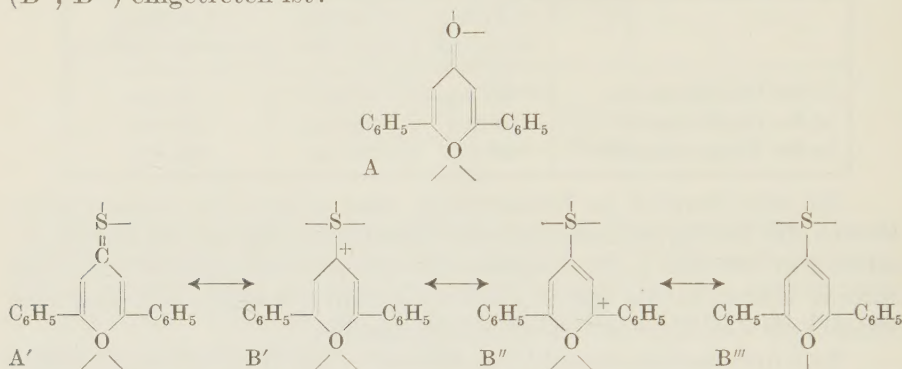
Es tritt deutlich in Erscheinung, dass in den hier untersuchten Reihen die Thiopyryliumsalze noch tieferfarbig sind als die Pyryliumsalze, und dass das 2,4,6-Triphenylthiopyryliumion stärker auf Auxochrome anspricht als das 2,4,6-Triphenylpyryliumion und ganz besonders als das 2,4,6-Triphenylpyridiniumion.

Es wurde bereits darauf hingewiesen²⁾, dass die relativ kurzwellige Absorption der Pyridiniumsalze sich daher erklärt, dass im unangeregten Grundzustand in den Pyridiniumionen die Bindung zwischen N und C dem Doppelbindungscharakter (d.h. dem Imoniumzustand) näher steht als diejenige zwischen O und C in den Pyryliumsalzen. Umgekehrt ausgedrückt, die Pyryliumsalze sind deswegen tieferfarbig, weil sie den Oxoniumzustand nicht voll erreichen. Die noch tiefere Farbe der Thiopyryliumsalze deutet darauf hin, dass die Bindung zwischen S und C noch weiter vom Doppelbindungscharakter entfernt ist. Für diese Auffassung spricht auch das Verhalten der Thioketone, welches auf eine starke Polarisierung der Doppelbindung deutet. Wir müssen also annehmen, dass in einem Thiopyryliumsalz der Zustand A nicht voll erreicht wird, sondern dass schon eine merkliche Annäherung an den Zustand B stattfindet, bzw. an sich davon ableitende Verteilungen der Elektronendichte (evtl. unter Einbeziehung der Arylgruppen und der Auxochrome):

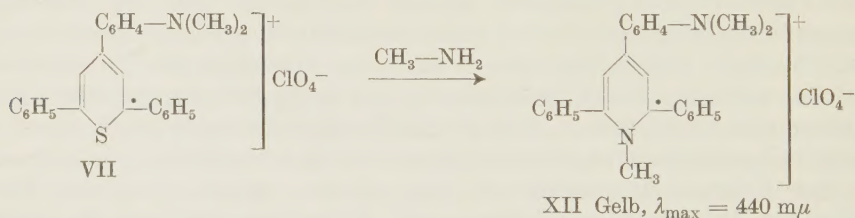


Die etwas eingehendere elektronentheoretische Deutung dieser Beziehungen soll an anderer Stelle erfolgen.

In diesem Zusammenhang verdient eine interessante Beobachtung von *F. Arndt*³⁾ Erwähnung. Dieser Forscher fand, dass 2,6-Diphenyl-4-thiopyron sich in siedendem Alkohol mit KSH in kurzer Zeit zu ca. 50% zum Dithiopyron umsetzt, während beim 2,6-Diphenylpyron selbst der Austausch des Ringsauerstoffs gegen S nur in Spuren erfolgt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Thiocarbonylgruppe viel stärker polarisiert ist als die Carbonylgruppe. Das Diphenylpyron steht dem reaktionsträgen Zustand A noch sehr nahe, während beim γ -Thiopyron schon eine merkliche Annäherung an den polarisierten Zustand B' und damit an den Carbenium- bzw. Piryliumzustand (B'', B''') eingetreten ist:



Während sich die Triarylpyryliumsalze mit primären aliphatischen und auch mit primären aromatischen Aminen leicht in N-Alkyl- und in N-Aryl-pyridiniumsalze umwandeln lassen, gelingt diese Reaktion bei unseren Triarylthiopyryliumsalzen wesentlich schwerer. Sie verläuft mit Methylamin noch einigermaßen glatt, wie im folgenden Beispiel:

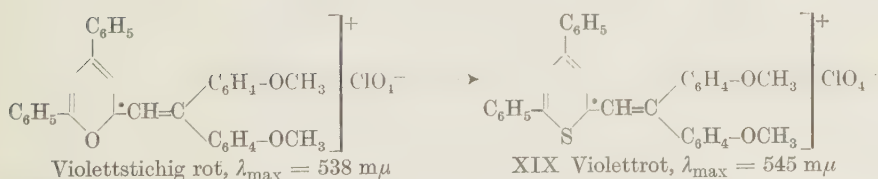
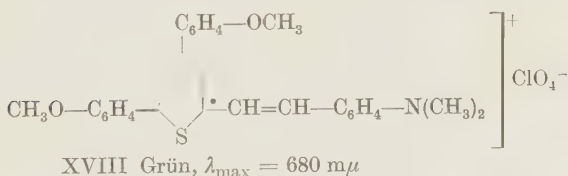
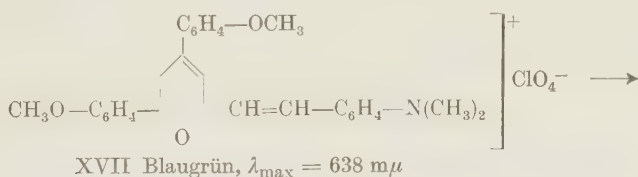
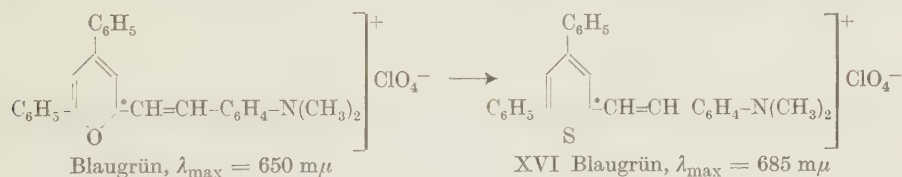
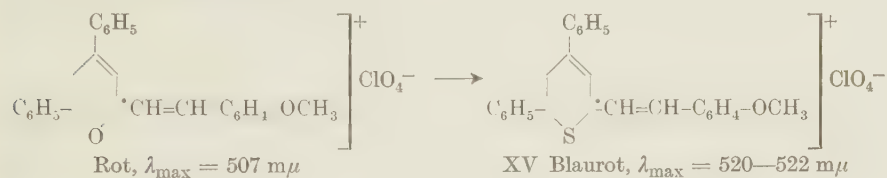
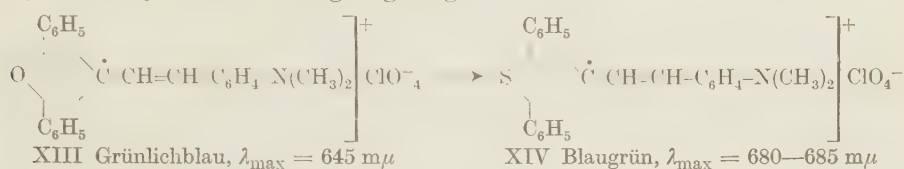


Im Gegensatz dazu war der Umsatz mit Anilin auch nach mehrstündigem Erhitzen noch nicht vollständig.

Es erschien nun reizvoll, zu prüfen, ob die Umwandlung von Pyryliumsalzen in Thiopyryliumsalze auch bei Vinylenhomologen möglich ist. Vinylenhomologe der Triarylpyryliumsalze sind aus α -

³⁾ *F. Arndt*, Revue de la Faculté de l'Univ. d'Istanbul, A 13, 57 (1948).

bzw. γ -Methylpyryliumsalzen durch Kondensation mit Aldehyden und Ketonen gut zugänglich; sie setzen sich mit primären Aminen leicht zu Pyridiniumfarbstoffen um⁴⁾. Wir begnügten uns zunächst mit einigen Stichproben. Sie führten sämtliche zum gewünschten Erfolg. Die Umsetzung mit Natriumsulfid erfolgt auch hier sehr rasch; in der Regel muss nach wenigen Min. angesäuert werden, um Zersetzung zu vermeiden. Die ziemlich wahllos ausgesuchten Beispiele sollen lediglich dartun, dass die Reaktion sowohl bei γ - und α -Monovinylen- wie bei α, α' -Divinylverbindungen gelingt:



⁴⁾ A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935; D.R. Patentanmeld. I. 53631.

VI. 2,4-Dianisyl-6-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,94 g 2,4-Dianisyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. – Orangerote Nadelchen. Smp. 238–240°. Fluoreszenzfarbe scharlachrot (Krist.), bzw. grünstichig gelb (in Eg.).

$C_{25}H_{21}O_6ClS$ Ber. C 61,92 H 4,37 S 6,51%
Gef. „ 61,83 „ 4,50 „ 6,57%

VII. 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,9 g 4-Dimethylaminophenyl-2,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. – Grün bronzierende feine Nadeln. Smp. 247–249°.

$C_{25}H_{22}O_4NClS$ Ber. C 64,16 H 4,74 S 6,85%
Gef. „ 64,07 „ 4,88 „ 6,41%

VIII. 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 0,9 g 2-Dimethylaminophenyl-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorat. – Dunkelviolette glänzende Nadeln. Smp. 265–266°.

$C_{25}H_{22}O_4NClS$ Ber. S 6,85% Gef. S 6,54%

IX. 2,6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1 g 2,6-Bis-dimethylaminophenyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. – Dunkelviolette rotschimmernde Nadeln. Smp. 264–265°.

$C_{27}H_{27}O_4NClS$ Ber. C 63,45 H 5,33 S 6,27%
Gef. „ 63,48 „ 5,40 „ 6,12%

X. 2,4,6-Tris-dimethylaminophenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1,07 g 2,4,6-Tris-dimethylaminophenyl-pyrylium-perchlorat (statt 40 cm³ Aceton, 80 cm³). – Schwarzgrüne Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Bis 300° noch nicht geschmolzen. Die violettblaue Lösung in Eisessig fluoresziert schwach rot.

$C_{29}H_{32}O_4N_3ClS$ Ber. C 62,86 H 5,82 S 5,79%
Gef. „ 62,66 „ 5,95 „ 5,11%

XI. 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog I aus 1 g 2,4-Bis-dimethylaminophenyl-6-phenyl-pyrylium-perchlorat. – Schwarzgrüne goldglänzende Nadeln. Smp. 256–257°.

$C_{27}H_{27}O_4N_2ClS$ Ber. S 6,27% Gef. S 5,95%

XII. N-Methyl-2,6-diphenyl-4-dimethylaminophenyl-pyridinium-perchlorat, 0,5 g VII in 25 cm³ Alkohol heiss lösen, Zugabe von 30-proz. alkoholischer Methylaminlösung. 30 Min. unter Rückfluss erhitzen. Ausfällen mit Äther. Umkristallisieren aus Alkohol. – Dunkelorangefarbene Nadeln. Smp. 262–263°.

$C_{26}H_{25}O_4N_2Cl$ Ber. N 6,03% Gef. N 6,11%

XIII. 2,6-Diphenyl-4-dimethylaminostyryl-pyrylium-perchlorat. 0,7 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, 0,4 g Dimethylaminobenzaldehyd und 20 cm³ Essigsäureanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzen. Nach 4 Std. absaugen, umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). – Blauviolette Nadelchen. Smp. 272°.

$C_{27}H_{24}O_5NCl$ Ber. C 69,11 H 5,20 N 2,78%
Gef. „ 69,26 „ 5,20 „ 2,82%

XIV. 2,6-Diphenyl-4-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. 0,9 g XIII in 100 cm³ Aceton suspendieren, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 10 cm³ Wasser zugeben, 2 Min. schütteln. 10 cm³ Perchlorsäure (20-proz.) und 100 cm³ Wasser zugeben. Nach 5 Std. absaugen, umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). – Blauviolette Nadelchen. Smp. 275–280°.

$C_{27}H_{24}O_4NClS$ Ber. C 65,64 H 4,90 S 6,49%
Gef. „ 65,50 „ 5,01 „ 6,52%

XV. 4,6-Diphenyl-2-methoxystyryl-thiopyrylium-perchlorat. 0,95 g 4,6-Diphenyl-2-methoxystyryl-pyrylium-perchlorat⁴⁾ in 40 cm³ Aceton lösen, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 7 cm³ Wasser zugeben, eine Min. schütteln. Mit 10 cm³ Überchlorsäure

säure (20-proz.) ansäuern; 40 cm³ Wasser zufügen. Nach 5 Std. absaugen. Umkristallisieren aus Eisessig. — Dunkelrote Nadeln. Über 225° Zers.

$C_{26}H_{21}O_5ClS$	Ber. C 64,92	H 4,40	S 6,67%
	Gef. „ 64,99	„ 4,30	„ 6,44%

XVI. 4,6-Diphenyl-2-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat
Analog XIV aus 0,9 g 4,6-Diphenyl-2-(p-dimethylaminostyryl)-pyryliumperchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig. — Violettblaue metallglänzende Nadelchen. Smp. 266–267°

$C_{27}H_{24}O_4NClS$	Ber. C 65,64	H 4,90	S 6,49%
	Gef. „ 65,75	„ 4,82	„ 6,54%

XVII. 4,6-Dianisyl-2-dimethylaminostyryl-pyrylium-perchlorat. 0,9 g 2-Methyl-4,6-dianisyl-pyrylium-sulfoacetat, 0,4 g Dimethylaminobenzaldehyd und 20 cm³ Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Lösung von 0,3 g NaClO₄ in 5 cm³ Eisessig zugeben. Nach einigen Std. unkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Dunkelblaue Nadelchen. Smp. 268°.

$C_{28}H_{28}O_4NCl$	Ber. C 64,74	H 5,25%	Gef. C 64,89	H 5,32%
----------------------	--------------	---------	--------------	---------

XVIII. 4,6-Dianisyl-2-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. 1,06 g XVII in 100 cm³ Aceton suspendieren. Lösung von 1 g Natriumsulfid in 10 cm³ Wasser zugeben; eine Min. schütteln. Mit 10 cm³ Überchlorsäure (20-proz.) ansäuern. 100 cm³ Wasser zufügen. Nach 5 Std. absaugen. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. — Violettblaue Nadelchen. Smp. 252–253°.

XIX. 4,6-Diphenyl-2-(β,β-dianisyl-vinyl)-thiopyrylium-perchlorat. 1,14 g 4,6-Diphenyl-2-(β,β-dianisyl-vinyl)-pyrylium-perchlorat in 100 cm³ Aceton suspendieren, Lösung von 1 g Natriumsulfid in 10 cm³ Wasser zugeben. 3 Min. schütteln. Ansäuern mit 10 cm³ Überchlorsäure (20-proz.). 20 cm³ Wasser zufügen. Am anderen Morgen absaugen, aus Eisessig umkristallisieren. — Goldgrünlänzende Nadelchen. Smp. 186–188°.

$C_{26}H_{21}O_5ClS$	Ber. C 64,92	H 4,40	S 6,67%
	Gef. „ 64,99	„ 4,30	„ 6,44%

XX. 2,6-Bis-(dimethylaminostyryl)-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. 1 g 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyrylium-perchlorat, 2 g Dimethylamino-benzaldehyd und 50 cm³ Essigsäureanhydrid 5 Min. zum Sieden erhitzen. 60 cm³ Eisessig zugeben, nochmals aufkochen, erkalten lassen. — Schöne blauviolette Nadeln (identisch mit dem Produkt nach R. Wizinger & K. Wagner, Helv. **34**, 2300 (1951)).

XXI. 2,6-Bis-(dimethylaminostyryl)-4-phenyl-thiopyrylium-perchlorat. Analog XIX aus 1,1 g 2,6-Bis-(dimethylaminostyryl)-4-phenyl-pyrylium-perchlorat. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Dunkelviolettblaue Nadeln.

$C_{31}H_{31}O_4N_2ClS$	Ber. C 66,12	H 5,55	S 5,69%
	Gef. „ 66,03	„ 5,63	„ 5,22%

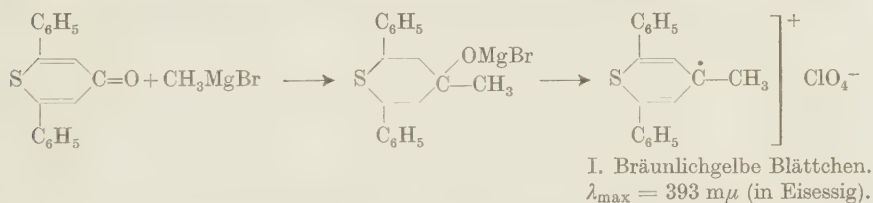
Zusammenfassung.

2,4,6-Triarylpyryliumsalze lassen sich mit Natriumsulfid in Aceton leicht in Triarylthiopyryliumsalze überführen. Diese sind noch tieferfarbig als die analogen Pyryliumsalze. Die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe werden kurz besprochen. Die neue Methode ist auch auf die Vinylhomologen der Triarylpyryliumsalze anwendbar.

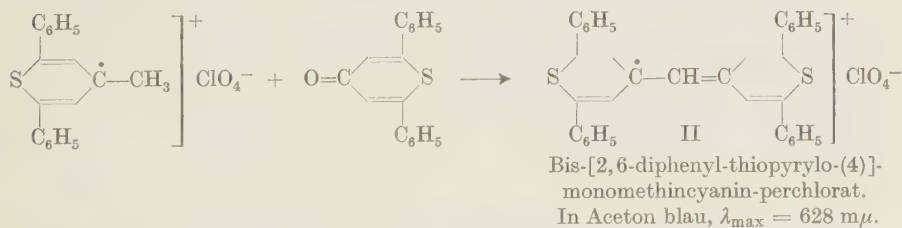
Über Thiopyrylocyanine

Nachdem sich gezeigt hatte, dass 2,4,6-Triarylpyryliumsalze und ihre Vinylhomologen sich mit Natriumsulfid in wässrig-acetonischer Lösung leicht in die analogen Thiopyryliumsalze überführen lassen¹⁾, versuchten wir, diese Reaktion noch auf einige der von *R. Wizinger & O. Riester*²⁾ entdeckten sym. Tetraarylpyrylocyanine zu übertragen. Diese Versuche führten aber nicht zum Ziel. Wir griffen daher auf alte Vorversuche von *R. Wizinger & Frl. A. Grüne* zurück, wonach das aus 2,6-Diphenylthiopyron und Methylmagnesiumbromid erhältliche 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumsalz leicht mit Dimethylaminobenzaldehyd und Orthoameisensäureester zu kondensieren vermag³⁾.

Wir arbeiteten zunächst das Verfahren zur Darstellung von 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyryliumsalz etwas aus und erhielten das Perchlorat in analysenreiner Form in genügender Ausbeute:



Interessanterweise lässt sich dieses Thiopyryliumsalz schon in Essigsäureanhydrid mit 2,6-Diphenylthiopyron glatt zur Kondensation bringen. Damit war das erste sym. Thiopyrylomonomethincyanin gefasst:

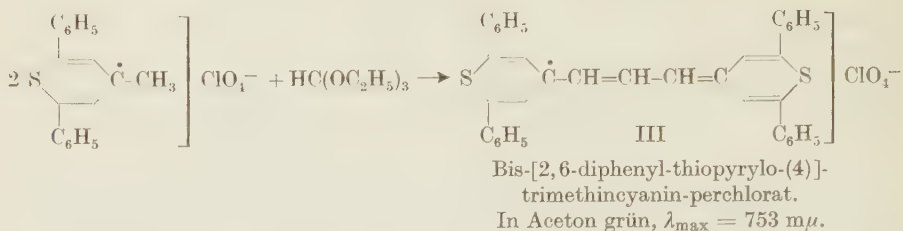


¹⁾ *R. Wizinger & P. Ulrich*, *Helv.* **39**, 207 (1956).

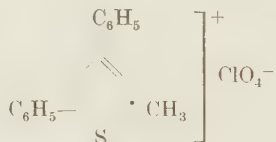
²⁾ *O. Riester*, Diss. Bonn 1937.

³⁾ *R. Wizinger & A. Grüne*, 1934; unveröffentlicht. Die Versuche mussten damals aus äusseren Gründen abgebrochen werden.

Auch die Kondensation mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid und wenig Pyridin verlief gut:



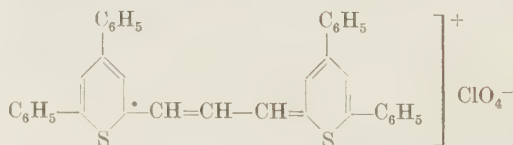
Zur Darstellung der isomeren Thiopyrilocyanine mit der Methinkette in 2-Stellung musste erst das 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyryliumsalz synthetisiert werden. Da das 4,6-Diphenylthio- α -pyron noch nicht bekannt ist, dachten wir an die Umwandlung des gut zugänglichen 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalzes in das Thiopyryliumsalz mit unserer Natriumsulfidmethode. Gross schienen die Erfolgsaussichten allerdings nicht zu sein, denn das genannte Pyryliumsalz geht mit alkalischen Reagenzien in dunkelrote bis blaue Produkte unbekannter Konstitution über. Nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen hatten wir zu unserer eigenen Überraschung doch Glück. Bei vorsichtigem Arbeiten erhält man Ausbeuten von 40–50%:



IV. 2-Methyl-4,6-diphenylthiopyrylium-perchlorat.
Bräunlichgelbe Nadeln. $\lambda_{\text{max}} = 364 \text{ m}\mu$ (in Eisessig und HClO_4).

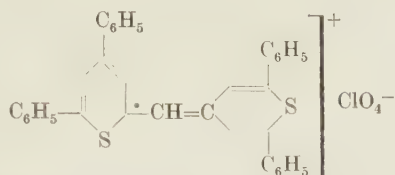
Da, wie erwähnt, das Diphenyl- α -thiopyron nicht bekannt ist, versuchten wir die Synthese des Monomethins nach der klassischen Methode der Einwirkung von 1 Mol Alkylnitrit auf 2 Mol Methylthiopyryliumsalz. Aus den typischen Methinkomponenten bilden sich so unter Abspaltung von Blausäure und Wasser Monomethine. In unserem Falle konnten wir aber kein definiertes Produkt fassen.

Dagegen erhielten wir mit Orthoameisenester ohne jede Schwierigkeit das Trimethin:



V. Bis-[4,6-diphenylthiopyrilo-(2)]-trimethincyanin-perchlorat.
In Aceton olivgrün, $\lambda_{\text{max}} = 820 \text{ m}\mu$.

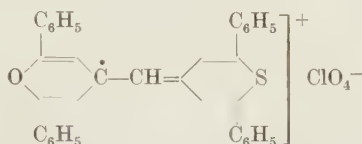
Mit den zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien besteht die Möglichkeit, auch unsymmetrische Cyanine aufzubauen. So konnten wir denn auch einfach durch Kondensation in Essigsäureanhydrid folgende Typen fassen:



VI. [4,6-Diphenylthiopyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat.

In Aceton grünblau, $\lambda_{\max} = 650 \text{ m}\mu$.

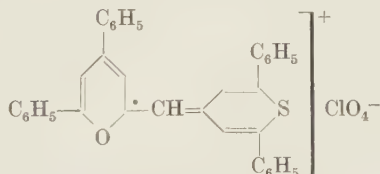
Aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und 2,6-Diphenylthiopyron.



VII. [2,6-Diphenylpyrylo-(4)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat.

In Aceton rotstichig blau, $\lambda_{\max} = 588/590 \text{ m}\mu$.

Aus 2,6-Diphenylthiopyron und 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz.

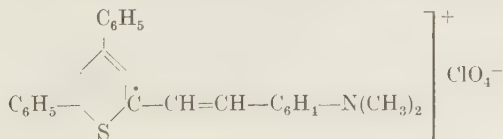


VIII. [4,6-Diphenylpyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat.

In Eisessig blau, $\lambda_{\max} = 630 \text{ m}\mu$.

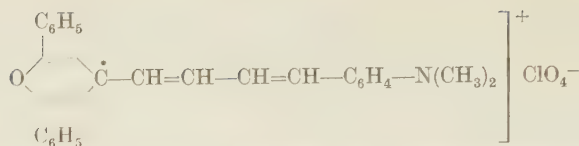
Aus 2,6-Diphenylthiopyron und 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz.

Bei der grossen Reaktionsfreudigkeit der beiden isomeren Methyl-diphenylthiopyryliumsalze lassen sich auch Kondensationen mit aromatischen Aldehyden, ω -Aldehyden u. a. mehr durchführen. Gewissermassen als erste Belege dafür stellten wir folgende Farbsalze dar:

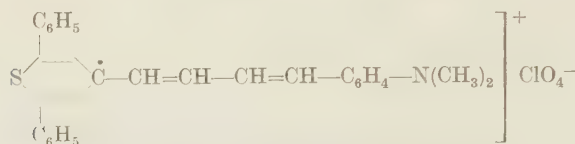


IX. Aus IV und Dimethylaminobenzaldehyd.

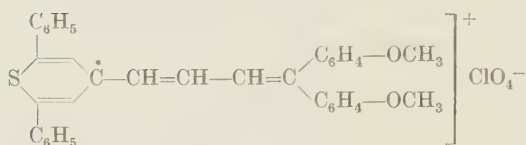
In Eisessig blaugrün, $\lambda_{\max} = 685 \text{ m}\mu$.



X. Aus 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz und Dimethylaminozimtaldehyd.
In Aceton grün, $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ m}\mu$.



XI. Aus I und Dimethylaminozimtaldehyd.
In Eisessig grün, $\lambda_{\text{max}} = 755-760 \text{ m}\mu$.



XII. Aus I und Dianisylacrolein. In Eisessig blau, $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ m}\mu$.

Naturgemäss erscheinen hier breite Variationsmöglichkeiten offen zu stehen, insbesondere ist an die Synthese von Merocyaninen, z. B. mit Oxythionaphtenaldehyd, Indandionaldehyd u. a. m. zu denken.

Farbsalz IX ist identisch mit dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Produkt XVI aus dem analogen Pyryliumfarbsalz und Na_2S . Verbindung X wurde zu Vergleichszwecken hergestellt, um den bathochromen Einfluss des $-\text{S}-$ -Ringschlusses festlegen zu können.

Durch die Erschliessung der symmetrischen und unsymmetrischen Thiopyrylocyanine zeichnen sich einige interessante farbtheoretische Probleme ab. Ihre Behandlung soll besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben⁴⁾. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, dass Verbindung V von allen bisher bekannten Trimethinen mit unsubstituierten Endgliedern die längstwellige Absorption zeigt.

Experimenteller Teil.

I. 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Zu 0,3 g Magnesiumspänen und 30 cm³ abs. Äther 20 cm³ einer 20-proz. ätherischen Methylbromidlösung unter Rühren so zutropfen lassen, dass das Gemisch stets siedet. Nach Beendigung der Reaktion die Lösung von 2,6 g 2,6-Diphenylthiopyron⁵⁾ in 50 cm³ abs. Benzol zulaufen lassen und noch $\frac{1}{2}$ Std. zum gelinden Sieden erwärmen. Über Nacht stehenlassen. Mit 40 cm³ konz. Salzsäure unter Zugabe von Eiszusätzen ätherisch-benzolische Schicht abtrennen. Wässrige Lösung filtrieren und mit 5 cm³ Überchlorsäure (20-proz.) versetzen.

⁴⁾ Siehe hierzu *Chimia* **8**, 259 (1954).

⁵⁾ *F. Arndt*, Ber. deutsch. chem. Ges. **58**, 1637 (1925).

Perchlorat fällt aus (Rohausbeute 1.8 g). Umkristallisieren aus Eisessig unter Zugabe einiger Tropfen Überchlorsäure (70-proz.). — Bräunlichgelbe Blättchen. Smp. 198–200°. $\lambda_{\max} = 393\text{m}\mu$ (in Eisessig und HClO_4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{ClS}$	Ber. C 59,58	H 4,17	S 8,94%
	Gef. „ 59,65	„ 4,22	„ 9,06%

II. Bis-[2,6-diphenyl-thiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,36 g I und 10 cm^3 Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Nach 5 Std. umkristallisieren aus Eisessig. — Metallisch grünglänzende Nadeln. Smp. 260–261°. $\lambda_{\max} = 628\text{ m}\mu$ (in Aceton, Lösung blau).

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,01	H 4,14	S 10,53%
	Gef. „ 69,09	„ 4,20	„ 10,39%

III. Bis-[2,6-diphenyl-thiopyrylo-(4)]-trimethincyanin-perchlorat. 0,72 g I in 20 cm^3 Eisessig und 20 cm^3 Essigsäureanhydrid lösen, $1,2\text{ cm}^3$ Orthoameisensäureester und dann 1 cm^3 Pyridin zugeben; 30 Min. zum Sieden erhitzen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Goldgrünglänzende Nadelchen. Smp. 276° bis 278°. $\lambda_{\max} = 753\text{ m}\mu$ (in Aceton, Lösung grün).

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,96	H 4,29	S 10,10%
	Gef. „ 69,78	„ 4,30	„ 9,88%

IV. 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat. Zu einer Lösung von 4,0 g 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat⁶⁾ in 240 cm^3 Aceton/Wasser (1:1) $5,0\text{ g}$ Natriumsulfid in 40 cm^3 Wasser zugeben; 2 Min. umschütteln. Ansäuern mit 50 cm^3 Überchlorsäure (20-proz.); mit 100 cm^3 Wasser versetzen. Am folgenden Tag absaugen; umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Überschlorsäure (70-proz.) (nur kurz aufkochen). — Bräunlichgelbe Nadeln. Smp. 257–258°. $\lambda_{\max} = 364\text{ m}\mu$ (in Eisessig und HClO_4).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{ClS}$	Ber. C 59,58	H 4,17	S 8,84%
	Gef. „ 59,69	„ 4,17	„ 8,91%

V. Bis-[4,6-diphenyl-thiopyrylo-(2)]-trimethincyanin-perchlorat. Analog III aus 0,72 g IV. — Violettblauglänzende Nadelchen. Smp. 222–225°, $\lambda_{\max} = 820\text{ m}\mu$ (in Aceton, Lösung olivgrün).

$\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,96	H 4,29	S 10,10%
	Gef. „ 69,49	„ 4,54	„ 9,93%

VI. [4,6-Diphenylthiopyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,36 g IV und 10 cm^3 Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Blauviolettglänzende Nadelchen. Smp. 249–250°. $\lambda_{\max} = 650\text{ m}\mu$ (in Aceton, Lösung grünblau).

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{ClS}_2$	Ber. C 69,01	H 4,14	S 10,53%
	Gef. „ 68,69	„ 4,25	„ 10,40%

VII. [2,6-Diphenylpyrylo-(4)]-[2,6-diphenyl-thiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,36 g 4-Methyl-2,6-diphenylpyrylium-perchlorat⁷⁾ und 20 cm^3 Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid. — Metallisch grünglänzende Nadeln. Smp. 235–238°. $\lambda_{\max} = 588\text{–}590\text{ m}\mu$ (in Aceton, Lösung rotstichig blau).

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{ClS}$	Ber. C 70,88	H 4,25	S 5,41%
	Gef. „ 70,96	„ 4,31	„ 5,19%

⁶⁾ W. Schneider, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2289 (1921).

⁷⁾ W. Schneider & A. Ross, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 2779 (1922).

VIII. [4,6-Diphenyl-pyrylo-(2)]-[2,6-diphenylthiopyrylo-(4)]-monomethincyanin-perchlorat. 0,26 g 2,6-Diphenylthiopyron, 0,4 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-sulfoacetat und 10 cm³ Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. 10 cm³ Eisessig zugeben, nochmals kurz aufkochen und mit einer Lösung von 0,3 g NaClO₄ in 10 cm³ Eisessig versetzen. Nach 3 Std. umkristallisieren aus Eisessig. — Metallisch violettblauglänzende Nadelchen, Smp. 238–239°. $\lambda_{\max}$ = 630 m μ (in Eisessig, Lösung blau).

$C_{35}H_{25}O_5ClS$	Ber. C 70,88	H 4,25	S 5,41%
	Gef. „ 70,81	„ 4,22	„ 5,26%

IX. 4,6-Diphenyl-2-dimethylaminostyryl-thiopyrylium-perchlorat. 0,36 g IV, 0,16 g Dimethylaminobenzaldehyd und 15 cm³ Essigsäureanhydrid 10 Min. zum Sieden erhitzen. 15 cm³ Eisessig zugeben, nochmals zum Sieden erhitzen, erkalten lassen. — Violettblaue, metallisch glänzende Nadelchen. $\lambda_{\max}$ = 685 m μ (in Eisessig). (Identisch mit Produkt aus dem analogen Pyryliumsalz und Na₂S)¹⁾.

X. 2,6-Diphenyl-4-(ω -dimethylaminophenyl-divinylen)-pyrylium-perchlorat. 0,35 g 2,6-Diphenyl-4-methyl-pyrylium-perchlorat, 0,18 g Dimethylaminozimtaldehyd und 5 cm³ Essigsäureanhydrid 5 Min. zum Sieden erhitzen. 5 cm³ Eisessig zugeben; über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Violettblauglänzende Nadelchen. Smp. 243–244°. $\lambda_{\max}$ = 690 m μ (in Aceton, Lösung grün).

$C_{29}H_{26}O_5NCl$	Ber. C 69,11	H 5,20	N 2,78%
	Gef. „ 69,26	„ 5,20	„ 2,82%

XI. 2,6-Diphenyl-4-(ω -dimethylaminophenyl-divinylen)-thiopyrylium-perchlorat. Analog X aus 0,36 g I. — Dunkelgrüne, glänzende Blättchen. Smp. 212–214°. $\lambda_{\max}$ = 755–760 m μ (in Eisessig, Lösung grün).

$C_{29}H_{26}O_4NClS$	Ber. C 66,98	H 5,04	S 6,17%
	Gef. „ 66,90	„ 5,07	„ 6,38%

XII. 2,6-Diphenyl-4-(ω,ω -dianisyl-divinylen)-thiopyrylium-perchlorat. 0,36 g I, 0,3 g Dianisylacrolein und 15 cm³ Essigsäureanhydrid 30 Min. zum Sieden erhitzen. Über Nacht stehenlassen. Umkristallisieren aus Eisessig/Essigsäureanhydrid (1:1). — Fast schwarze, bronzierende Kriställchen. Smp. 265–267°. $\lambda_{\max}$ = 620 m μ (in Eisessig, Lösung blau).

$C_{35}H_{29}O_6ClS$	Ber. C 68,56	H 4,77	S 5,23%
	Gef. „ 68,64	„ 4,90	„ 5,15%

Zusammenfassung.

4-Methyl-2,6-diphenyl- und 2-Methyl-4,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat werden synthetisiert; daraus werden symmetrische und unsymmetrische Thiopyrylocyanine gewonnen.

Curriculum vitae.

Am 18. Dezember 1921 wurde ich, *Paul Ulrich*, als Sohn des Ernst und der Emma Ulrich-Stohler in Birsfelden geboren. Nach Abschluss der dortigen Primar- und Realschule trat ich, nach einem einjährigen Welschlandaufenthalt, in die Textildruckerei einer Basler chemischen Fabrik ein. Meine Lehrzeit beendigte ich im Frühjahr 1946 (Diplom). Ein Jahr später erwarb ich an den Maturitätskursen für Berufstätige, Basel, das Reifezeugnis. Daraufhin gab ich meine Stelle in der Industrie auf.

Im Sommersemester 1947 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Während der Sommerferien des gleichen Jahrs war ich in einer Glarner Textildruckerei als Kolorist tätig. Im Sommer 1950 arbeitete ich in Mailand an der Vervollkommnung eines neuartigen Druckverfahrens (*stampa tessuti artistici*).

Meine anorganischen Studien absolvierte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer, die organischen unter Herrn Prof. Dr. T. Reichstein. Gemeinsam mit dem damaligen Assistenten des organischen Labors, Herrn Dr. H. R. Bolliger, gelang 1951 eine neue Synthese zur Darstellung von Digitoxose. Die Arbeit wurde in den „*Helvetica*“ publiziert.

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 1952–1954 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie in Basel. Dasselbst war ich auch Vorlesungs- und Färbereiassistent. Über einen Teil der Arbeit wurde schon an der Wintertagung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft vom 1. März 1953 in Neuenburg kurz vorgetragen. Im Herbst des gleichen Jahres war ich Teilnehmer am Studentenferienkurs der BASF. in Ludwigshafen.

Die Nebenfachexamina in physikalischer Chemie, Botanik und Hygiene-Bakteriologie bestand ich bei den Herren Proff. W. Kuhn, M. Geiger und J. Tomesik. Daneben besuchte ich die Vorlesungen und Praktika bei Herrn Prof. Dr. P. Huber.

Ich bin Bürger von Basel.

Tag des Doktorexamens: 23. April 1954.

